Über die Kondensation von Derivaten des Phenyl-acetons mit Benzaldehyd

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde, genehmigt von der Philosophischen Fakultät der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Wen Fan Yü

aus Kiangsu (China)

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Dezember 1933.

Tag der Promotion: 28. Februar 1934.

Druck: Rudolph Pfau, Berlin NW 7, Luisenstr. 21

136

Referenten: Professor Dr. Mannich.

Professor Dr. Schlenk.

RIJKSUNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern und Onkel

in Dankbarkeit!

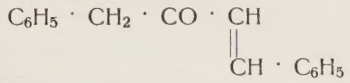
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550810_0041

Theoretischer Teil.

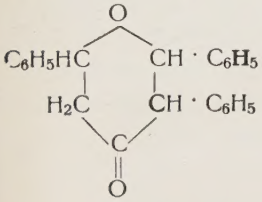
Vor längerer Zeit hat Goldschmidt[1] gezeigt, daß bei der Kondensation von Phenyl-aceton und Benzaldehyd je nach Wahl des Kondensationsmittels anormale Reaktionsprodukte entstehen können.

Außer dem normal auftretenden Körper (I)

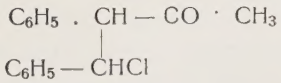


I.

wurde bei der Kondensation in alkalischem Medium das Pyron (II) erhalten, während in salzsaurer Lösung ein halogenhaltiges Produkt entstand, dessen Struktur als III ermittelt wurde.



II.



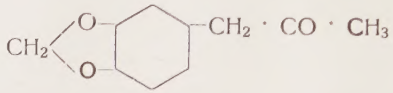
III.

In einer als Dissertation erschienenen Arbeit hat dann später E. Kohlstaedt[2] die Bildung eines eigenartigen Körpers bei der Reaktion zwischen 3,4-Methylendioxy-phenyl-aceton[3] (IV)

---

1. Monatsh. f. Chem. 18, 437 [1897]; ibid. 19, 406 [1898]; 22, 659 [1901].
2. E. Kohlstaedt: Dissertation Frankfurt a. M. 1928.

und Benzaldehyd in Bromwasserstoff-Eisessig beobachten kön-



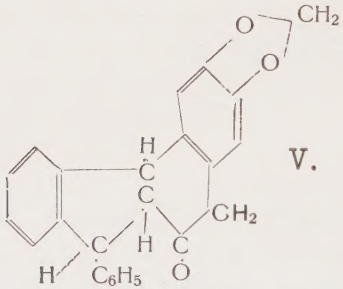
IV.

nen. Nach den Analysendaten ist der Körper nach folgender Umsetzungsgleichung entstanden:

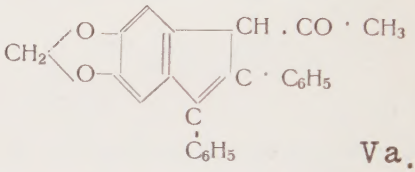
$$C_{10}H_{10}O_3 + 2C_7H_6O = C_{24}H_{18}O_3 + 2H_2O.$$
Benzaldehyd.

Methylendioxy-phenyl-aceton

Auf Grund seiner Ergebnisse hat Kohlstaedt dem Kondensationsprodukt die Strukturformel V zugesprochen:

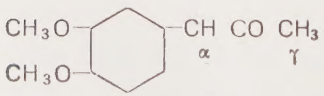


V.

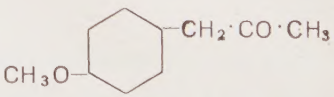


Va.

Da jedoch an der Konstitution des Reaktionsproduktes V einige Zweifel geblieben waren, habe ich es erneut übernommen, Ketone vom Typus des Phenyl-acetons mit Benzaldehyd zu kondensieren, um den anormalen Verlauf der Reaktion zu klären. Zur Verwendung gelangten das 3, 4-Dimethoxy-phenyl-aceton (VI)[4] und das 4-Methoxy-phenyl-aceton (VII)[5]



VI.



VII.

---

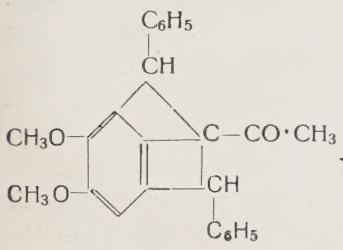
3. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 38, 3481 [1905].
4. Compt. Rend. 141, 663.
cf. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37, 1542 [1904].
5. Ber Deutsch. Chem. Ges. 38, 2299; 3480 [1905].

Dimethoxy-phenyl-aceton und Benzaldehyd.

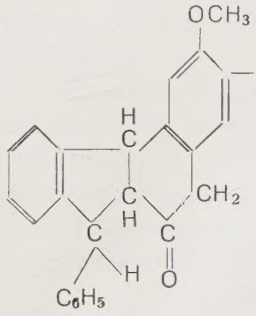
Bei der Reaktion zwischen 3,4-Dimethoxy-phenyl-aceton und Benzaldehyd läßt sich in guter Ausbeute eine Substanz isolieren, deren Verbrennungsdaten auf die Summenformel $C_{25}H_{22}O_3$ stimmen. Der Körper ist also, wie der von Kohlstaedt beschriebene, aus einem Mol Keton und zwei Molen Aldehyd unter Austritt von zwei Molen Wasser entstanden.

Wie ein Blick auf die Formel des Dimethoxy-phenyl-acetons (VI) zeigt, könnte die Reaktion mit Benzaldehyd nach vier verschiedenen Richtungen verlaufen. Zunächst können beide Aldehydgruppen in α-Stellung angreifen; nach Abspaltung von zwei Molen Wasser würde dann ein Körper vom Formeltypus VIII entstehen. Die Kondensation kann aber auch zweimal in γ-Stellung einsetzen; man erhält dann nach Austritt von zwei Molen Wasser das Analogon (IX) des von Kohlstaedt beschriebenen „Ringketons" (V). Es besteht ferner die Möglichkeit, daß ein Aldehyd mit dem α-Kohlenstoffatom, der andere mit dem γ-ständigen Kohlenstoffatom reagiert; das Reaktionsprodukt würde dann durch X veranschaulicht. Man kann sich außerdem vorstellen, daß sich die beiden Benzaldehyde nach Art des Benzoins kondensieren und dann mit dem Keton das Reaktionsprodukt XI bilden:

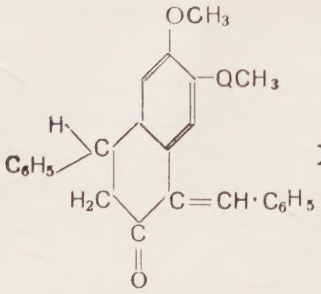
Diese hier erörterten Formeln (VIII bis XI) dürften wohl — mit Ausnahme von VIII — von vornherein etwa gleich große Wahrscheinlichkeit besitzen.



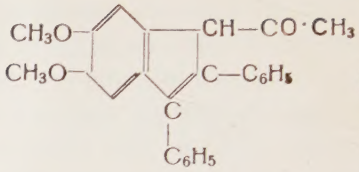
VIII.



IX.



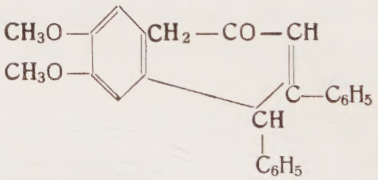
X.



XI.

Auf Grund der unten angeführten Versuchsergebnisse ist die Entscheidung zugunsten der Indenformel (XI) getroffen worden.

Dies kann zunächst dadurch gezeigt werden, daß sich der Körper XI nicht nur aus Dimethoxy-phenyl-aceton (VI) und Benzaldehyd erhalten läßt, sondern gleichfalls aus VI mit Benzoin. Theoretisch wäre eine Kondensation des Ketons (VI) mit Benzoin auch unter Bildung von XII möglich, doch sind Fälle einer so leichten Siebenringbildung bisher kaum bekannt geworden.



XII.

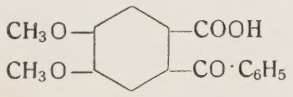
Die Synthese des Körpers XI aus Benzoin und dem Keton VI ließ die von Kohlstaedt für sein Reaktionsprodukt aufgestellte Formel (V) fraglich erscheinen. Es wurde daher versucht, den von Kohlstaedt beschriebenen Körper aus Benzoin und Methylendioxy-phenyl-aceton (IV) zu synthetisieren. In der Tat erhält man in guter Ausbeute das gesuchte Reaktionsprodukt, das somit als Analogen des aus Dimethoxy-phenyl-aceton erhaltenen Kondensationsproduktes (XI) anzusehen ist, und demnach nunmehr die Formel Va erhält. Die Ähnlichkeit zwischen Va und XI läßt sich auch sonst vielfach zeigen.[6]

6. cf. Dissertation Kohlstaedt pg. 38—43.

Das Vorhandensein einer Ketogruppe kann in XI durch Bildung des Oxims, des Semikarbazons sowie des Phenylhydrazons dargetan werden. Das Oxim liefert bei seiner Umlagerung nach Beckmann in anormaler Reaktion ein Produkt, über das im praktischen Teil berichtet wird. Mit Essigsäureanhydrid reagiert der Körper XI unter Bildung eines schön gelb gefärbten Enolazetates, das sich bei saurer Verseifung in das Ausgangsketon XI zurückverwandeln läßt. Bei der katalytischen Hydrierung des Azetates wird ein Mol Wasserstoff aufgenommen. Versucht man in diesem hydrierten Produkt den Essigsäurerest durch Alkalien oder Säuren abzuspalten, so erhält man bei der alkalischen Verseifung eine rot gefärbte schön kristallisierende Substanz, die vermutlich durch Abspaltung von einem Mol Wasser aus dem primär gebildeten Alkohol entstanden ist. Bei saurer Verseifung resultiert ein farbloser Körper von der Bruttoformel $C_{23}H_{22}O_2$ (Näheres siehe im praktischen Teil). Die Einwirkung von Benzaldehyd auf das Keton XI liefert in geringer Ausbeute nicht die zu erwartende Benzylidenverbindung $C_{32}H_{26}O_3$, sondern ein Produkt von der Bruttoformel $C_{30}H_{26}O_3$.

Der weiteren Klärung der Strukturformeln (XI bezw. Va) dienten Oxydationsversuche.

Bei vorsichtig geleiteter Oxydation von XI mittels Kaliumpermanganat in Pyridin[7] erhält man einen Neutralkörper $C_{24}H_{20}O_3$, der keinen Einblick in die Konstiution von XI gestattete. Hingegen gelang es durch energische Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung oder mit Chromsäure in Eisessig, wesentliche Anhaltspunkte für die Struktur von XI zu gewinnen. Man erhält hierbei außer einem Mol Benzoesäure eine substituierte o-Benzoyl-benzoesäure (XIII):



XIII.

7. cf. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 46, 2947 [1913].

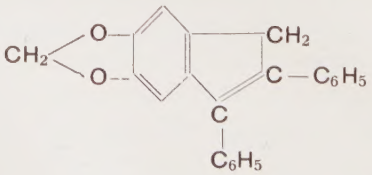
Der Beweis für die Struktur von XIII konnte durch Synthese aus 6-Nitro-3-4-dimethoxy-benzophenon[8] erbracht werden. Als Derivat der o-Benzoyl-benzoesäure läßt sich XIII durch conc. Schwefelsäure leicht in das Anthrachinonderivat überführen. Hierbei entsteht das bereits beschriebene 2, 3-Dimethoxy-anthrachinon[9]. Bei der Oxydation des die Methylendioxygruppe enthaltenen Körpers (Va) erhält man neben Benzoesäure, Methylendioxy-benzoyl-benzoesäure (XIV)

XIV.

Durch das Auftreten der Säuren XIII, XIV ist bewiesen, daß in XI bezw. Va Ringschluß am Kern des Dimethoxy-phenyl-acetons in 6-Stellung erfolgt ist.

Obgleich diese Befunde nicht nur mit der angenommenen Formel XI (bezw. Va) vereinbar sind, sondern auch mit den Formulierungen IX und X, müssen die beiden zuletzt angeführten Formeln (IX, X) dennoch ausgeschaltet werden, da sie in Widerspruch zu den bei der Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Ergebnissen stehen.

Behandelt man nämlich das von Kohlenstaedt beschriebene Keton (Va) mit methylalkolischem oder äthylalkoholischem Kali, so tritt in beiden Fällen eine eigenartige Spaltung ein, wobei ein Mol Essigsäure auftritt, während außerdem das normale Hydrolysenprodukt (XV)



XV.

entsteht.

---

8. Arch. d. Pharm. 270, 552 [1932].
9. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 28, 118 [1895].

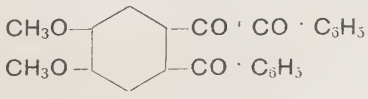
Ferner läßt sich aus dem Ansatz ein drittes Spaltstück: $C_{22}H_{16}O_4$ isolieren, welches zwei Sauerstoffatome mehr enthält als das Spaltprodukt XV.

Auch das Keton XI reagiert in ähnlicher Weise mit alkoholischer Kalilauge. In diesem Falle findet sich die Essigsäure ebenfalls unter den Reaktionsprodukten; allerdings tritt das zu erwartende Analogon zu XV nicht auf, sondern die Reaktion schreitet weiter fort unter Bildung des höher oxydierten Körpers $C_{23}H_{18}O_3$ und seines Wasseranlagerungsproduktes $C_{23}H_{20}O_4$.

Die eigenartige ,durch alkoholisches Kali bedingte Spaltung von Va und XI ist schwierig zu deuten, da ein ähnlicher Fall in der Literatur nicht beschrieben ist. Sie kann allenfalls mit der Säurespaltung einer β-Ketosäure verglichen werden. Da die Abspaltung der Essigsäure nur aus den Körpern erfolgen kann, die einen Acetylrest vorgebildet enthalten, können die Formeln IX und X für die Struktur nicht in Frage kommen; aus der Formulierung XI bezw. Va läßt sich dagegen die Hydrolyse deuten.

Die beim Kochen mit alkoholischem Kali erhaltenen sauerstoffreicheren Körper $C_{23}H_{20}O_4$ und $C_{22}H_{16}O_4$ sind noch weiter untersucht worden, um die Stellung der beiden Sauerstoffatome festzulegen. In ihnen läßt sich ein Sauerstoffatom als Hydroxylgruppe durch Bildung des Essigsäureesters, der sich wieder zum Ausgangsmaterial verseifen läßt, nachweisen. Hingegen führten alle Bemühungen, die Funktion des zweiten Sauerstoffatomes aufzuklären, zu keinem Ergebnis. Ebenso läßt sich über die Bindungsart des Sauerstoffs im Körper $C_{23}H_{18}O_3$ nichts aussagen.

Wenn man das aus XI entstehende, sauerstoffreiche Produkt $C_{23}H_{20}O_4$ der weiteren Oxydation mit Kaliumpermanganat in Pyridin unterwirft, so gelingt es, eine gelb gefärbte Substanz $C_{23}H_{18}O_5$ zu erfassen, die als das Triketon (XVI)



XVI.

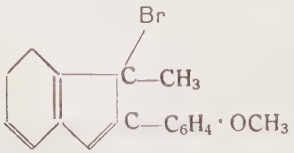
angesehen werden kann; bei weiterer Oxydation zerfällt XVI quantitativ in ein Mol Benzoesäure und in ein Mol der oben beschriebenen o-Benzoyl-benzoesäure (XIII).

Methoxy-phenyl-aceton und Benzaldehyd.

Die Reaktion zwischen Methoxy-phenyl-aceton und Benzaldehyd verläuft nicht wie in der beim Dimethoxy-phenyl-aceton beschriebenen Weise, sondern es treten zwei Reaktionsprodukte auf, von denen das eine $C_{31}H_{24}O_2$ durch Kondensation von drei Molen Benzaldehyd mit einem Mol Methoxy-phenyl-aceton unter Austritt von drei Molen Wasser entstanden ist, während das andere der Bruttoformel $C_{17}H_{15}OBr$ entspricht.

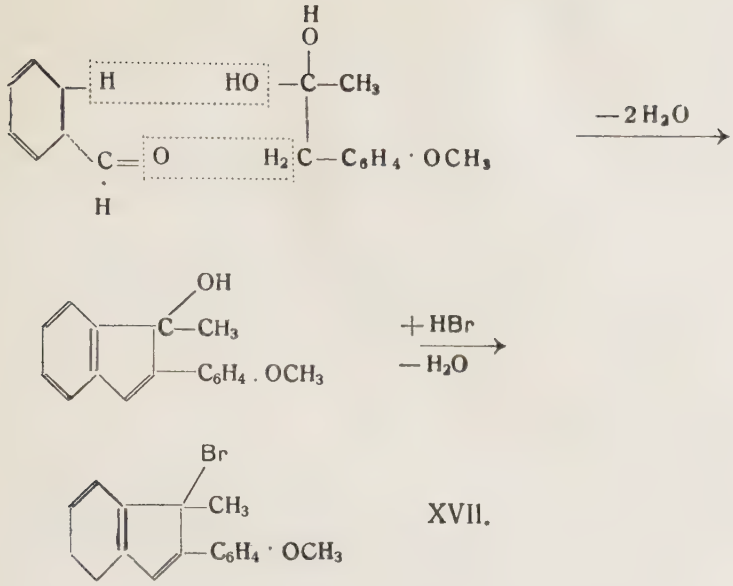
Es lag die Vermutung nahe, den Körper $C_{31}H_{24}O_2$ als Analogon zu dem aus Dimethoxy-phenyl-aceton erhaltenen Keton XI aufzufassen. Das dritte Mol Benzaldehyd könnte mit der reaktionsfähigen Methylengruppe nach Art einer Benzylidenverbindung zusammengetreten sein. Alle Bemühungen, den Körper durch Kondensation von Methoxy-phenyl-aceton, Benzoin und Benzaldehyd zu gewinnen, schlugen fehl. Man erhielt zwar aus Benzoin und dem Keton VII ein schön kristallisierendes Produkt; es ist jedoch nicht gelungen, diesen Körper mit Benzaldehyd in Reaktion zu bringen. Auch war es nicht möglich, aus dem Kondensationsprodukt $C_{31}H_{24}O_2$ Benzaldehyd abzuspalten.

Erfolgreicher gestaltete sich die Bearbeitung des zweiten, bromhaltigen Körpers. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann ihm die Formel XVII zuerteilt werden:



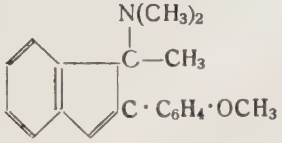
XVII.

Seine Bildung dürfte folgendermaßen verlaufen:



XVII.

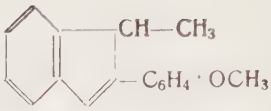
Das Bromatom in XVII ist recht beweglich. Es läßt sich leicht durch Hexamethylentetramin und anorganische Basen eliminieren; die hierbei auftretenden bromfreien Produkte sind jedoch nicht zur Kristallisation zu bringen. Schüttelt man dagegen eine alkoholische Suspension des Körpers XVII mit einer konzentrierten Dimethylaminlösung, so erhält man das bromwasserstoffsaure Salz der gut kristallisierenden Base XVIII:



XVIII.

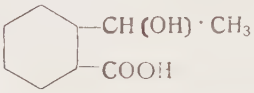
Die Base gibt ein Jodmethylat, das beim reduzierenden Abbau nach Emde[10] den Körper XIX liefert:

10. Arch. d. Pharm. 247, 369 [1909].



XIX.

Wertvolle Einblicke in die Struktur des Bromkörpers (XVII) gestattete die vorsichtige Oxydation mittels Kaliumpermanganat in Pyridin. Man erhält in nahezu quantitativer Ausbeute eine neutrale kristallisierte Substanz $C_{17}H_{14}O_4$, die bei schwachem Erwärmen mit wäßrigem Alkali eine Spaltung in Anissäure und α-Oxyaethyl-benzoesäure (XX) erleidet:

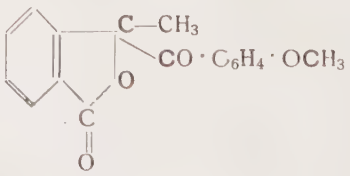


XX.

Zum Vergleich ist die Oxysäure (XX) nach der von Giebe angegebenen Methode aus Phthalyl-essigsäure[11] durch Decarboxylierung und Reduktion hergestellt worden. Das Vergleichspräparat zeigte alle Eigenschaften, der aus der Alkalispaltung erhaltenen Säure. Die Struktur von XX war somit sichergestellt.

Die leichte Spaltung des Neutralkörpers $C_{17}H_{14}O_4$ durch Alkali in zwei Säuren könnte auf das Vorliegen eines gemischten Säureanhydrides aus Anissäure aud α-Oxyäthylbenzoesäure (XX) schließen lassen. Ein solcher Körper würde aber der Bruttoformel $C_{17}H_{14}O_5$ entsprechen, während die Analysenwerte $C_{17}H_{14}O_4$ ergaben. Die Anhydridformel ist demnach auszuschließen.

Eine — wenn auch nicht zwanglose — Erklärung der Konstitution des Neutralkörpers gestattet dagegen die Laktonformel (XXI):

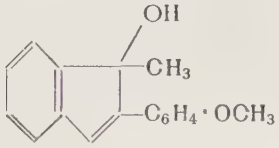


XXI.

11. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 2533 [1896].

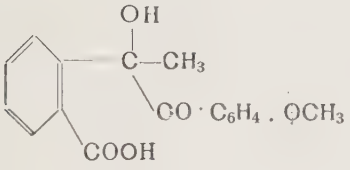
Die Bildung des Laktons (XXI) erscheint verständlich, wenn man annimmt, daß die Oxydation des Bromkörpers XVII folgenden Weg nimmt:

Zunächst wird das Brom durch Hydroxyl ausgetauscht unter Bildung des nicht faßbaren Zwischenproduktes (XXII)



XXII.

Die Oxydation greift dann in normaler Weise an der Doppelbindung an, wobei die Säure XXIII entsteht, die als γ-Oxysäure unter Wasserabspaltung in das Lakton XXI übergeht.

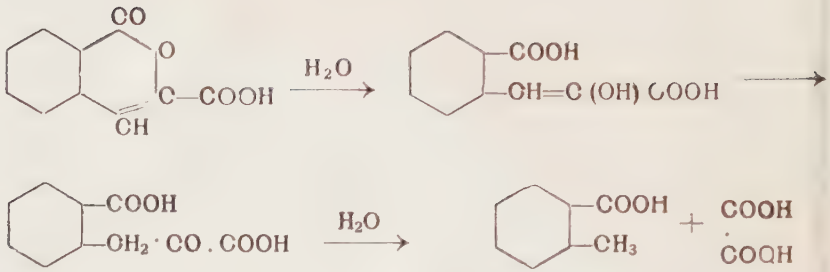


XXIII.

Bei der Behandlung mit Alkali reißt dann der Laktonring unter Bildung von XXIII auf. Die Säure XXIII erleidet sodann als δ-Ketosäure eine weitere Spaltung in Anissäure und in α-Oxyäthyl-benzoesäure (XX). Es tritt hier der merkwürdige Fall ein, daß eine C-C Bindung durch den hydrolytischen Einfluß des Alkalis gelöst wird. Solche Spaltungen sind bisher selten beobachtet worden. Bei der Durchsicht der Literatur konnte nur ein ähnlicher Fall gefunden werden. Bamberger[12] hat gezeigt, daß Isocumarinsäure — eine δ-Ketosäure — beim Kochen mit Alkali in o-Tolylsäure und Oxalsäure zerfällt:

---

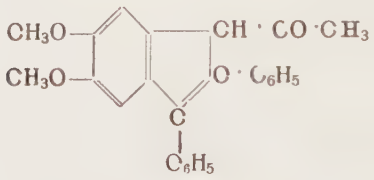
12. Liebigs Annal. 288, 137 [1895].



Dieser Vorgang ist eine Analogie für den oben erörterten Fall. Auch hier wird eine C-C Bindung durch den hydrolytischen Einfluß des Alkalis gelöst.

Beschreibung der Versuche.

1-Acetyl-2,3-diphenyl-5,6-dimethoxy-inden.



A. Darstellung aus Dimethoxy-phenyl-aceton und Benzaldehyd:

25 g Dimethoxy-phenyl-aceton und 27 g Benzaldehyd löst man in 25 g Eisessig. Die Lösung wird unter Kühlung und Umrühren mit 25 ccm Bromwasserstoff-Eisessig „Kahlbaum" versetzt. Die nach 24stündigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, zuerst mit wenig kaltem Eisessig, dann mit kaltem Aether gewaschen. Die Ausbeute beträgt 22 g. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton erhält man farblose, bei 164° schmelzende, Nadeln.

5,088 mg Sbst. : 15,145 mg CO_2, 2,69 mg H_2O.
$C_{25}H_{22}O_3$: Ber. : C 81,04, H 5,99.
Gef. : C 81,2, H 5,9.

B. Darstellung aus Dimethoxy-phenyl-aceton und Benzoin:

Man suspendiert 2,1 g Benzoin in 10 ccm Bromwasserstoff-Eisessig. Nach Zusatz von 2 g Dimethoxy-phenyl-aceton geht das Benzoin beim Schütteln allmählich unter Dunkelfärbung in Lösung. Nach 1—2 Stunden entstehen Kristalle, welche nach 4 Stunden abgesaugt werden. Ausbeute: 1,4 g. Das Produkt schmilzt bei 164° und ist identisch mit dem Keton $C_{25}H_{22}O_3$ aus der obigen Kondensation. Die Identität wird durch Mischschmelzpunkt und ferner durch Acetylierung bestätigt. Löslich in Aceton, Alkohol; schwer löslich in Methylalkohol, Ligroin; leicht löslich in Cloroform.

Oxim: Eine vom Kochsalz befreite alkoholische Lösung von 1,8 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,5 g Natriumacetat wird mit 30 g einer 10%igen alkoholischen Lösung des Ketons 1 Stunde auf siedendem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisiert das Oxim langsam aus. Schmp. 206°.

0,1276 g Sbst. : 3,9 ccm N (22°, 766 mm).
$C_{25}H_{23}O_3N$: Ber.: N 3,65; Gef.: N 3,6.

Beckmannsche Umlagerung des Oxims: Man löst 1 g des Oxims in 5 ccm Acetylchlorid auf. Die Mischung wird dunkel und erstarrt nach einiger Zeit zu einem Kristallbrei. Die anfangs roten Kristalle sind unbeständig gegen Lösungsmittel und werden durch Kochen mit verdünntem Alkohol (80%) unter Abspaltung von Ammoniumchlorid zersetzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols gewinnt man eine farblose Substanz, welche halogen- und stickstoffrei ist. Schmp. 164° aus Methylalkohol.

4,728 mg Sbst.: 13,08 mg CO_2, 2,45 mg H_2O.
3,23 mg Sbst.: 3,54 mg AgJ.
$C_{27}H_{24}O_5$: Ber.: C 75,67, H 5,65, CH_3O 14,48.
Gef.: C 75,5 , H 5,8 , CH_3O 14,48.

Phenylhydrazon: 0,5 g Keton werden mit 2 ccm Phenylhydrazin auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Mischung klar wird. Am nächsten Morgen wird die Lösung mit Eisessig und allmählich zur Abscheidung der Kristalle mit

der 2—3fachen Menge Wasser versetzt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt der gelbe Körper bei 173°.

0,1064 g Sbst.: 5,9 ccm N (22°, 766 mm).

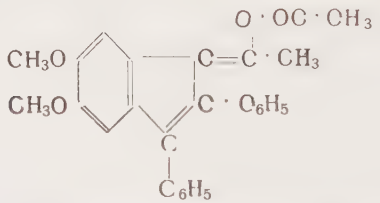
$C_{31}H_{28}O_2N_2$: Ber.: N 6,09; Gef. N 5,9.

Semicarbazon: 2 g Keton werden in 20 ccm Alkohol suspendiert und hierzu eine Lösung von 1 g salzsaurem Semicarbazid und 1,2 g Kaliumacetat in 2 ccm Wasser gegeben. Nach zweistündigem Kochen filtriert man von wenig Ungelöstem ab. Der Körper wird aus Aceton oder aus Methylalkohol umkristallisiert. Weiße Kristalle vom Schmp. 207°.

0,1124 g Sbst.: 9,6 ccm N. (23°, 748 mm).

$C_{26}H_{25}O_3N_3$: Ber.: N 9,83; Gef. N 9,7.

Enolacetat des 1-Acetyl-2,3-diphenyl-5,6-dimethoxy-inden.



6 g Keton (XI) werden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g Natriumacetat (wasserfrei) 2 Stunden lang gekocht. Die Lösung färbt sich rot. Man zersetzt das Essigsäureanhydrid mit Wasser und läßt über Nacht stehen. Das Enolacetat wird dann abgesaugt und aus Methanol oder Eisessig umkristallisiert. Ausbeute: 4 g. Schmp. 153°.

0,1304 g Sbst.: 0,3747 g CO_2, 0,0716 g H_2O.

$C_{27}H_{24}O_4$: Ber.: C 78,6. H 5,87.

Gef.: C 78,37. H 6,14.

Verseifung des Enolacetats mit methylalkoholischer Salzsäure: 2 g Enolacetat werden mit 100 g Methylalkohol, in dem 8 g Salzsäuregas gelöst sind, 1 Stunde gekocht. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols gewinnt man das Ausgangsketon wieder.

Verseifung des Enolacetats mit alkoholischer Kalilauge: Die Reaktion verläuft hier nicht normal. Es entsteht ein bei 203° schmelzender Körper $C_{23}H_{20}O_4$, dessen Eigenschaften weiter unten beschrieben sind.

Hydrierung des Enolacetats $C_{27}H_{26}O_4$: Eine Lösung von 2 g Enolacetat in 80 ccm über Kaliumpermanganat und Kalk gereinigtem Aceton wird unter Zusatz von Palladium-Tierkohle als Katalysator hydriert. Nach 4 Stunden sind 121 ccm Wasserstoff aufgenommen worden. (Ber. 118 ccm Wasserstoff für 1 Doppelbindung). Die Flüssigkeit ist farblos geworden. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wird der ölige Rückstand mit wenig Methanol pulverig gerieben und aus Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, welche bei 154° schmelzen.

4,836 mg Sbst.: 13,9 mg CO_2, 2,7 mg H_2O.
$C_{27}H_{26}O_4$: Ber.: C 78,23. H 6,33.
Gef.: C 78,4 . H 6,32.

Die Verseifung des hydrierten Enolacetats verläuft in alkalischer und in saurer Lösung anormal:

1. Verseifung mit alkoholischer Kalilauge: Eine Lösung von 1,5 g hydriertem Enolacetat in 20 ccm abs. Alkohol wird mit 10 ccm n/2 alkoholischer Kalilauge 15 Minuten auf dem Wasserbade gekocht. Beim Verdunsten des Alkohols kristallisiert eine rote Substanz aus, welche sich aus Alkohol umkristallisieren läßt. Schmp. 188°.

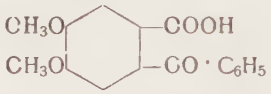
4,726 mg Sbst.: 14,695 mg CO_2, 2,7 mg H_2O.
$C_{25}H_{22}O_2$: Ber.: C 84,78. H 6,39.
Gef.: C 84,7 . H 6,26.

Ein Hydrierungsversuch dieser roten Substanz in Dioxan zeigt, daß 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen werden. Beim Aufarbeiten konnte kein kristallisiertes Produkt erhalten werden.

2. Verseifung in saurer Lösung: Man leitet Salzsäuregas unter Eiskühlung in Methylalkohol ein, bis eine Zunahme von ca. 10% des Gewichts erreicht ist. 0,5 g des hydrierten Enolacetats werden mit 50 ccm dieser Lösung eine Stunde lang gekocht. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols erhält man farblose Nadeln, welche aus Methylalkohol umkristallisiert werden und bei 150° schmelzen.

4,92 mg Sbst.: 15,02 mg CO_2, 2,95 mg H_2O.
4,661 mg Sbst.: 14,26 mg CO_2, 2,81 mg H_2OO.
$C_{23}H_{22}O_2$: Ber.: C 83,58. H 6,72.
Gef.: C 83,3 . H 6,71.
C 83,47. H 6,75.

Oxydation des 1-Acetyl-2,3-diphenyl-5,6-dimethoxy-inden. 3,4-Dimethoxy-6-benzoyl-benzoesäure(1).



3 g des vorstehend beschriebenen Enolacetats werden in 70 ccm 10%iger Natronlauge suspendiert und auf siedendem Wasserbade mit einer 6%igen Kaliumpermanganatlösung tropfenweise versetzt, bis zuletzt die violette Farbe noch 1/4Stunde bestehen bleibt. Die Lösung wird jetzt mit etwas Alkohol entfärbt. Der Braunstein wird abfiltriert, das Filtrat neutralisiert und weitgehend eingedampft. Man fällt die entstandenen Säuren mit verdünnter Schwefelsäure aus und filtriert sie ab. Den Niederschlag löst man in der gerade ausreichenden Menge n-Natronlauge. Die Menge der n-Natronlauge wird festgestellt. Nunmehr wird die Salzlösung mit Äther überschichtet und langsam, damit die Säuren nicht ausfallen, n-Schwefelsäure zugefügt. Wenn $^1/_{10}$ der berechneten Menge n-Schwefelsäure zugesetzt ist, wird gründlich geschüttelt, der Äther abgetrennt und verdunstet. In gleicher Weise fährt man fort usw.

1. Fraktion: Benzoesäure.
2—5. „ Ketosäure vermischt mit Benzoesäure.
6—10. „ Ketosäure.

Die Ketosäure läßt sich aus 50% Alkohol umkristallisieren. Farblose Nadeln vom Schmp. 195°.

2,69 mg Sbst.: 6,65 mg CO_2, 1,2 mg H_2O.
2,935 mg Sbst.: 4,795 mg AgJ.
$C_{16}H_{14}O_5$: Ber.: C 67,11. H 4,93. CH_3O 21,67
Gef.: C 67,4. H 4,99. CH_3O 21,56

Die Ketosäure, die auch bei der Oxydation des Enolacetats mit Chromsäure in Eisessig entsteht, ist aufzufassen als Dimethoxybenzophenon-o-carbonsäure. Synthese aus 6-Nitro-3,4-dimethoxybenzophenon (vgl. B. Reichert: Arch. d. Pharm. 270, 553 [1932]). Überführen der Säure in Dimetnoxy-anthrachinon: Man löst die Ketosäure in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, worin sie mit roter Farbe löslich ist und erhitzt sie einige Minuten lang auf 100°. Durch wenig Wasser wird eine gelbe Substanz ausgefällt. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schm. 237°. (2,3-Dimethoxy-anthrachinon)[13].

Oxydation des Ketons (XI) mit Kaliumpermanganat in der Kälte in Pyridin.

Zu einer Lösung von 3 g Keton in 30 ccm Pyridin fügt man in der Kälte eine 6%ige Kaliumpermanganatlösung bis die Rosafärbung ¼Stunde bestehen bleibt. Nach dem Entfärben mit wenig Alkohol und Absaugen des Braunsteins kristallisiert beim Eindampfen das Pyridins im Vakuum ein farbloser neutraler Körper aus, der nach dem Umlösen aus Alkohol bei 230° schmilzt.

5,022 mg Sbst.: 14,94 mg CO_2, 2,59 mg H_2O.
5,439 mg Sbst.: 16,13 mg CO_2, 2,75 mg H_2O.
3,28 mg Sbst.: 4,285 mg AgJ.
$C_{24}H_{20}O_3$: Ber.: C 80,86. H 5,66. CH_3O 17,4.
Gef.: C 81,15. H 5,77. CH_3O 17,27.
C 80,94. H 5,66.

13. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 28, 118 [1895].

1-Acetyl-2,3-diphenyl-5,6-dimethoxy-inden und alkoholische Kalilauge.

1 g Substanz (XI) wird mit 30 ccm alkoholischer n 10-Kalilauge gekocht. Die Lösung wird sofort rot. Nach einstündigem Kochen läßt man den Alkohol verdunsten. Der rotgefärbte Rückstand wird mit etwas Salzsäure und Wasser gewaschen, und nach dem Trocknen mit Benzol-Ligroin (1 : 1) ausgekocht, wobei das rote Produkt leicht in Lösung geht und die farblose Substanz ungelöst zurückbleibt. Die Menge der farblosen Substanz beträgt etwa 0,6 g. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol (oder Benzol) schmilzt sie bei 203°.

4,884 mg Sbst.: 13,76 mg CO_2, 2,51 mg H_2O.
2,484 mg Sbst.: 6,955 mg CO_2, 1,3 mg H_2O. 0,009 mg Rst.
3,019 mg Sbst.: 3,91 mg AgJ.

$C_{23}H_{20}O_4$: Ber.: C 76,62. H 5,6. CH_3O 17,2.
Gef.: C 76,84. H 5,75. CH_3O 17,1.
C 76,67. H 5,88.

Diese Substanz entsteht auch, wenn man statt des Ketons (XI) dessen Acetylverbindung nimmt (s. o.). Sie läßt sich nicht hydrieren und gibt keine Ketonreaktionen.

Das in Benzol-Ligroin lösliche rote Produkt kristallisiert beim langsamen Verdunsten aus. Nach dem Umlösen aus Aceton schmilzt es bei 154°.

4,416 mg Sbst.: 13,04 mg CO_2, 2,1 mg H_2O, 0,018 mg Rst.
3,24 mg Sbst.: 4,45 mg AgJ.

$C_{23}H_{18}O_3$: Ber.: C 80,68. H 5,3. CH_3O 18,12.
Gef.: C 80,9. H 5,34. CH_3O 18,14.

Nachweis der Essigsäure: Man kocht 3,7 g Keton (XI) mit 120 ccm methylalkoholischer n 10-Kalilauge. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols zieht man den Rückstand dreimal mit Wasser aus. Der wäßrige Auszug wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und dann mit Schwefelsäure (20%) kongosauer gemacht. Man treibt die Essigsäure mit Wasserdampf über; das Destillat rötet Lackmuspapier deutlich, aber nicht Kongopapier. Nach dem Neutralisieren des Destillates mit Natronlauge wird es wieder bis zur

Trockne eingedampft. Das zurückgebliebene Salz zeigt folgende Essigsäure-Reaktionen: 1. Intensive Kakodylreaktion. 2. Mit Silbernitrat entsteht Silberacetat. 3. Mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung tiefrote Färbung.

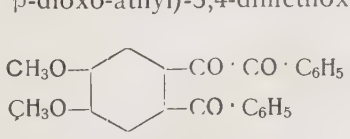
Acetylierung des Körpers $C_{23}H_{20}O_4$: 1 g des Körpers $C_{23}H_{20}O_4$ wird mit 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang gekocht. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids wird die Acetylverbindung aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 225°.

5,17 mg Sbst.: 14,185 mg CO_2, 2,62 mg H_2O.
3,609 mg Sbst.: 4,14 mg AgJ.
3,42 mg Sbst.: 3,99 mg AgJ.
$C_{25}H_{22}O_5$: Ber.: C 74,59. H 5,52. CH_3O 15,4.
Gef.: C 74,85. H 5,66. CH_3O 15,2.
15,41.

Diese Acetylverbindung entfärbt keine Bromlösung und läßt sich nicht hydrieren. (Platinoxyd als Katalysator). Durch Verseifung mit alkoholischer n/10-Kalilauge gewinnt man die Ausgangssubstanz wieder.

Oxydation von $C_{23}H_{20}O_4$ mit Kaliumpermanganat in Pyridin.

1-(β, Phenyl-α, β-dioxo-äthyl)-3,4-dimethoxy-6-benzoyl-benzol.



Zu einer Lösung von 1,8 g $C_{23}H_{20}O_4$ in 50 ccm Pyridin werden 80 ccm Kaliumpermanganatlösung (6%ig) unter Erhitzen auf einem Wasserbade langsam eingetropft. Nach dem Verdünnen mit Aether und Absaugen des Braunsteins wird die Pyridin-Aetherlösung im Vakuum verdampft. Man erhält 0,9 g einer gelben, neutralen, in Aether schwerlöslichen Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 164° schmilzt.

4,731 mg Sbst.: 12,77 mg CO_2, 2,09 mg H_2O.
2,84 mg Sbst.: 3,565 mg AgJ.
$C_{23}H_{18}O_5$: Ber.: C 73,78. H 4,85. CH_3O 16,58.
Gef.: C 73,61. H 4,94. CH_3O 16,58.

Bei der weiteren Oxydation dieses Triketons in Pyridin mit Kaliumpermanganatlösung (etwa 2 Stunden auf einem siedenden Wasserbade) zerfällt der Körper in 1 Mol Dimethoxy-benzophenon-o-carbonsäure und 1 Mol Benzoesäure. Die rote Substanz $C_{23}H_{18}O_3$ läßt sich in entsprechender Weise, aber schon in der Kälte, zu demselben Triketon oxydieren.

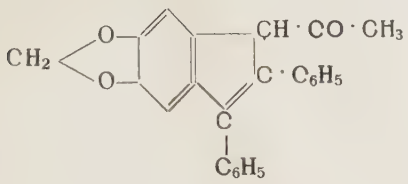
Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetyl-2,3-diphenyl-5,6-dimethoxyinden.

1 g Substanz wird mit 1 g Benzaldehyd und 6 Tropfen Piperidin auf einem siedenden Wasserbade mit aufgesetztem Calciumchloridrohr 3—4 Stunden lang erhitzt. Es tritt klare Lösung und Dunkelfärbung ein. Sodann läßt man das Gemisch erkalten und nimmt es in Aether auf, worin sich alles löst. Nach dem Verdunsten des Aethers gibt man einige ccm Methylalkohol zu dem Rückstand. Es kristallisiert langsam eine Substanz aus, welche sich aus Ligroin-Benzol umkristallisieren läßt. Feine gelbliche Nadeln. Schmp. 217—218°.

4,447 mg Sbst.: 13,505 mg CO_2, 2,46 mg H_2O.
$C_{30}H_{26}O_3$: Ber.: C 82,91. H 6,04.
Gef.: C 82,9. H 6,2.

Ein anderer Versuch zeigte, daß das Gemisch nach 7-stündigem Erhitzen vollkommen rot wurde. Man erhielt eine rote in Aether schwer lösliche Substanz. Sie schmolz nach dem Reinigen bei 154°. Wahrscheinlich ist sie mit der oben erwähnten roten Substanz $C_{23}H_{18}O_3$ identisch.

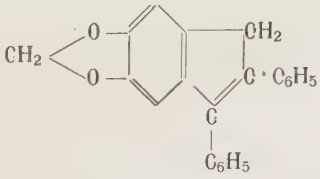
1-Acetyl-2,3-diphenyl-5,6-methylendioxy-inden.



Wenn man 1 Mol Methylendioxy-phenyl-aceton mit 2 Mol Benzaldehyd in Bromwasserstoff-Eisessig kondensiert, gewinnt man ein Keton, welches die Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_3$ (Schmp. 212°) hat. Dasselbe Keton läßt sich aus Methylendioxy-phenyl-aceton und Benzoin in der oben erwähnten Weise herstellen. Das hierbei entstandene Produkt wird acetyliert und durch Mischschmelzpunkt mit der von Kohlstaedt erhaltenen Acetylverbindung identifiziert.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Keton Va.

2,3-Diphenyl-5,6-methylendioxy-inden.



3 g Keton werden mit 100 ccm n/10-Kalilauge (in Methanol) 1 Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdestillieren von 50 ccm Methanol kristallisieren 0,7 g einer farblosen Substanz aus, welche aus Eisessig (oder Benzol) umkristallisiert wird, und bei 181° schmilzt.

0,1235 g Sbst.: 0,3829 g CO_2, 0,0579 g H_2O.
0,1223 g Sbst.: 0,3781 g CO_2, 0,0559 g H_2O.
$C_{22}H_{16}O_2$: Ber.: C 84,59. H 5,16.
Gef.: C 84,6 . H 5,3 .
C 84,32. H 5,12.

Dunstet man die obige Mutterlauge ein und zieht den Rückstand mit Wasser aus, so läßt sich in dem Wasserauszug Essigsäure als Silberacetat und durch die Kakodylreaktion einwandfrei feststellen. Der Rückstand des wäßrigen Auszuges besteht aus 2,3 g einer farblosen Substanz, welche bei 206° schmilzt. (Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsketon zeigt starke Depression!) Sie läßt sich gut aus Eisessig oder Methanol umkristallisieren.

0,1341 g Sbst.: 0,3770 g CO_2, 0,0571 g H_2O.
0,1230 g Sbst.: 0,3458 g CO_2, 0,0513 g H_2O.
$C_{22}H_{16}O_4$: Ber.: C 76,72. H 4,68.
Gef.: C 76,7 . H 4,8 .
C 76,7 . H 4,7 .

Acetylierung des Körpers $C_{22}H_{16}O_4$: 0,34 g Substanz werden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 0,1 g Natriumacetat am Rückfluß 3 Stunden erhitzt. Nach dem Zersetzen des Anhydrids wird die ausgeschiedene Acetylverbindung abgesaugt. Man erhält nach dem Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln, welche bei 213° schmelzen.

0,1228 g Sbst.: 0,3351 g CO_2, 0,0513 g H_2O.
$C_{21}H_{18}O_5$: Ber.: C 74,59. H 4,69.
Gef.: C 74,4 . H 4,7 .

Oxydation des Körpers $C_{22}H_{16}O_4$ mit Kaliumpermanganatlösung in Pyridin.

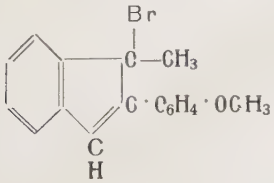
3,4 Methylendioxy-6-benzoyl-benzoesäure(1).

1,8 g Substanz werden in 36 ccm Pyridin gelöst. Man läßt unter Turbinieren und Erhitzen auf dem Wasserbade eine 6%ige wäßrige Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis die rote Farbe bestehen bleibt. Der Überschuß der Kaliumpermanganatlösung wird mit wenig Alkohol entfärbt, und der Braunstein abgesaugt. Nach dem Einengen des Filtrats im Vakuum macht man schwefelsauer und schüttelt die ausgefällten Säuren mit viel Aether aus. Die Aetherlösung wird auf 10 ccm eingeengt, wobei etwa 0,95 g einer farblosen Säure ausgeschieden werden. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (50%ig) schmilzt sie bei 197°.

0,1243 g Sbst.: 0,3020 g CO_2, 0,0409 g H_2O.
$C_{15}H_{10}O_5$: Ber.: C 66,64. H 3,73.
Gef.: C 66,3 . H 3,7 .

Diese Säure gibt mit Resorcin beim Erhitzen mit Zinkchlorid ein Fluoresceinderivat. Sie entspricht einer Methylendioxy-benzophenon-o-carbonsäure. Aus der Aetherlösung erhält man ferner 0,5 g Benzoesäure. Das molekulare Verhältnis beider Säuren ist 1 : 1.

1-Brom-1-methyl-2-(p-methoxy-phenyl)-inden.

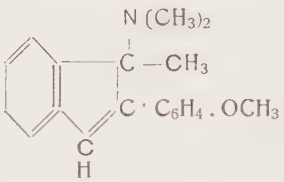


Die Mischung von 33 g Methoxy-phenyl-aceton und 26 g Benzaldehyd wird unter Eiskühlung mit 60 ccm Bromwasserstoff-Eisessig „Kahlbaum“ versetzt. Die Flüssigkeit wird bald dunkelbraun und dickflüssig. Nach 48 Stunden werden die

ausgeschiedenen braunen Kristalle abgesaugt und mit Aether in kleinen Portionen nachgewaschen, wobei die Kristalle rein gelb werden. Die Ausbeute beträgt 18—21 g. Aus der Mutterlauge läßt sich der unten beschriebene Körper $C_{31}H_{24}O_2$ isolieren. Der gelbe Körper ist leicht löslich in Chloroform, Dioxan, schwer löslich in Alkohol; aus Aceton läßt er sich umkristallisieren. Schmp. 149°.

0,1146 g Sbst.: 0,2717 g CO_2, 0,0500 g H_2O.
3,283 mg Sbst.: 0,837 mg Br.
$C_{17}H_{15}O$ Br. : Ber.: C 64,76. H 4,8. Br 25,37.
Gef.: C 64,66. H 4,9. Br 25,45.

1-(Dimethyl-amino)-1-methyl-2-(p-methoxy-phenyl)-inden.



6 g des vorstehend beschriebenen Bromkörpers werden in 75 ccm Alkohol und 30 ccm 44%iger wäßriger Dimethylaminlösung suspendiert und 24 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei völlige Lösung eintritt. Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterbleibt ein Öl, das nach dem schwachen Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure beim Anreiben mit Aether zerfällt. Ausbeute ca. 4 g. Der Körper ist schwer löslich in Wasser, gibt Bromionreaktion und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 218°.

4,50 mg Sbst.: 10,42 mg CO_2, 2,54 mg H_2O.
3,06 mg Sbst.: 0,679 mg AgBr.
$C_{19}H_{22}O$ N Br : Ber.: C 63,32. H 6,17. Br 22,2.
Gef.: C 63,12. H 6,32. Br 22,19.

Die freie Base läßt sich aus Petroläther umkristallisieren und schmilzt dann bei 67°.

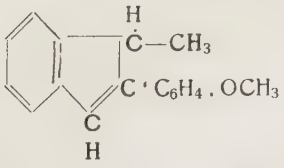
2,993 mg Sbst.: 0,135 ccm N (20°, 741 mm).
$C_{19}H_{21}ON$: Ber.: N 5,02.
Gef.: N 5,12.

Jodmethylat: 4 g Base und 4 g Methyljodid werden in 20 ccm Essigester gelöst. Nach 24 Stunden wird das Jodmethylat abgesaugt. Ausbeute 6 g. Die farblose Substanz schmilzt bei 135° unter Zersetzung. Beim wiederholten Umkristallisieren aus Aceton oder bei Anwendung von hydroxylhaltigen Lösungsmitteln, wie Alkohol, erleidet das Jodmethylat eine Zersetzung unter Rotfärbung.

0,1346 g Sbst.: 4 ccm N (18°, 756 mm.)
$C_{20}H_{24}ONJ$: Ber.: N 3,33. Gef.: N 3,46.

Abbau des Jodmethylats nach Emde.[14]

1-Methyl-2-(p-methoxy-phenyl)-inden.



4 g Jodmethylat werden in 50 ccm Wasser suspendiert. Unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbade werden langsam 40 g Natriumamalgam (5%ig) eingetragen. Das entweichende Trimethylamin wird in Salzsäure eingeleitet. Nachweis als Trimethylaminpikrat, Schmp. 216°.

Nach etwa 3 Stunden ist die Reaktion beendet. Man nimmt das ausgeschiedene Öl nach dem Erkalten mit Aether auf. Der Aether wird abdestilliert und der feste Rückstand aus Methanol

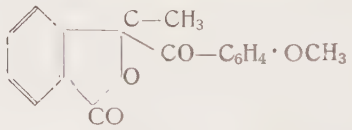
14. Arch. d. Pharm. 247, 369 [1909].

umkristallisiert. Schmp. 72°. Die gelbliche Färbung der nadelförmigen Kristalle verschwindet nicht durch Kochen mit Tierkohle. Sie werden ganz farblos, wenn sie in Wasserstoffatmosphäre bei Gegenwart von Palladium einige Zeit geschüttelt werden.

4,816 mg Sbst.: 15,21 mg CO_2, 2,94 mg H_2O.
$C_{17}H_{16}O$: Ber.: C 86,4 . H 6,83.
Gef.: C 86,13. H 6,83.

Oxydation des 1-Brom-1-methyl-(p-methoxy-phenyl)-inden.

Lakton der 2 [-(α-Oxy-α'-anisoyl-) äthyl]-benzoesäure(1).



Man löst 3,2 g des Bromkörpers in 60 ccm Pyridin durch gelindes Erwärmen auf. Unter kräftigem Rühren werden 60 ccm einer 6%igen wäßrigen Kaliumpermanganatlösung im Verlauf von 2 Stunden in der Kälte zugesetzt. Nach Zugabe des Oxydationsmittels rührt man noch weitere 2 Stunden und entfärbt den Überschuß an Kaliumpermanganat mit wenig Alkohol. Dann verdünnt man die Pyridinlösung mit dem gleichen Volumen Aether und saugt vom Braunstein ab. Die Pyridin-Aether-Lösung wird im Vakuum abdestilliert. Beim Einengen kristallisiert eine Substanz aus, welche durch Waschen mit wenig kaltem Alkohol farblos wird. Sie ist stickstoff- und bromfrei, und zeigt neutralen Charakter. Man kristallisiert sie aus Methanol um. Nadeln vom Schmp. 128°.

4,76 mg Sbst.: 12,6 mg CO_2, 2,16 mg H_2O.
3,189 mg Sbst.: 2,67 mg AgJ.
$C_{17}H_{14}O_4$: Ber.: C 72,3 . H 5,0 . CH_3O 11,0 .
Gef.: C 72,21. H 5,08. CH_3O 11,06.

Hydrolytische Spaltung des Oxydationsproduktes: 1g des Laktons wird mit 10 ccm 15%iger Kalilauge und 5 ccm Alkohol versetzt und bis zur Lösung des Körpers schwach erwärmt. Nach dem Abdunsten des Alkohols säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und saugt die ausfallenden Säuren (etwa 1g) ab. Man löst sie darauf in der gerade ausreichenden Menge n-Natronlauge; die Menge der Natronlauge wird festgestellt. Nunmehr wird die Salzlösung mit Äther überschüttet und langsam n-Schwefelsäure zugefügt. Wenn 1/10 der berechneten Menge n-Schwefelsäure zugesetzt ist, wird gründlich geschüttelt, der Äther abgetrennt und verdunstet. In gleicher Weise wird fortgefahren bis 10 Fraktionen ausgefällt sind. Man erhält

Fraktion 1—7: Anissäure: 0,45g
Fraktion 8—10: 2-(α-Oxy-äthyl-) benzoesäure (1).

Die 2-(α-Oxy-äthyl)-benzoesäure (1) schmilzt nach dem Umlösen aus Äther bei 91°.

Zum Vergleich wurde die Säure nach dem von Giebe[15] angegebenen Verfahren durch Reduktion von Acetophenon-o-carbonsäure mittels Natriumamalgam und Decarboxylierung des Reduktionsproduktes hergestellt. Der Mischschmelzpunkt des aus dem Lakton erhaltenen Produktes mit der synthetisch erhaltenen Säure zeigt keine Depression.

Die Haltbarkeit der 2-(α-Oxy-äthyl)-benzoesäure(1) ist abhängig von ihrer Reinheit. Die unreine Säure geht ziemlich leicht unter Wasserabspaltung in Methyl-phtalid über.

3,232 mg Sbst.: 7,74 mg CO_2, 1,77 mg H_2O.
$C_9H_{10}O_3$: Ber.: C 65,02. H 6,07.
Gef.: C 65,32. H 6,13.

15. Ber. Deutsch. Chem. Ges. 29, 2533 [1896].

Kondensation von Methoxy-phenyl-aceton mit Benzaldehyd zur Substanz $C_{31}H_{24}O_2$.

63 g Methoxy-phenyl-aceton und 81 g Benzaldehyd werden in 30 g Eisessig gelöst; darauf werden 75 ccm Bromwasserstoff-Eisessig unter Eiskühlung und Rühren in kleinen Portionen eingetragen. Nach 3 Tagen sind zunächst 5,5 g des oben beschriebenen Bromkörpers (XVII) entstanden, welche man absaugt. Aus der Mutterlauge gewinnt man nach einem weiteren Tage 29 g einer farblosen Substanz, welche sich aus Aceton umlösen läßt. Die so erhaltenen Kristalle schmelzen bei 158°.

4,724 mg Sbst.: 15,055 mg CO_2, 2,37 mg H_2O.
3,186 mg Sbst.: 1,79 mg AgJ.
$C_{31}H_{24}O_2$: Ber.: C 86,86. H 5,65. CH_3O 7,24.
Gef.: C 86,98. H 5,61. CH_3O 7,43.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 6 g Substanz werden in 100 ccm Natronlauge (10%ig) suspendiert. Unter kräftigem Rühren und Erwärmen auf siedendem Wasserbade läßt man eine 6%ige Kaliumpermanganatlösung allmählich zutropfen, bis die Rotfärbung 1/4 Stunde bestehen bleibt. Hierauf entfernt man den Überschuß des Oxydationsmittels mit wenig Alkohol und engt die mit verdünnter Schwefelsäure neutralisierte Flüssigkeit ein. Der Rückstand wird mit 25 ccm Schwefelsäure (20%ig) versetzt, wobei 5,7 g Säuren ausgefällt werden. Man löst den Niederschlag in 45 ccm-Natronlauge und schüttelt jedesmal nach dem Ansäuren mit 5 ccm n-Schwefelsäure mit Äther aus, wobei folgende Fraktionen erhalten werden:

1—2. Fraktion: Benzoesäure.
3—8. Fraktion: Benzoesäure und Anissäure.
9—10. Fraktion: Anissäure.

Das Verhältnis von Anissäure zu Benzoesäure ist etwa 1:3.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge: Bei zweistündigem Kochen des Körpers mit n/10 alkoholischer Kalilauge entsteht ein kristallisiertes Produkt in geringer Ausbeute.

Nach dem Umkristallisieren aus einem Alkohol-Acetongemisch (1:1) erhält man hellgelbe Nädelchen, die bei 213° schmelzen. Die Substanz ist nicht näher untersucht worden; sie hat nach den Analysendaten wahrscheinlich die Bruttoformel $C_{31}H_{24}O_4$.

4,175 mg Sbst.: 12,34 mg CO_2, 1,98 mg H_2O, 0,011 mg Rst.
3,44 mg Sbst.: 10,125 mg CO_2, 1,62 mg H_2O, 0,03 mg Rst.
4,29 mg Sbst.: 2,13 mg AgJ.

$C_{31}H_{24}O_4$: Ber.: C 80,83. H 5,26. CH_3O 6,74.
Gef.: C 80,82. H 5,32. CH_3O 6,56.
C 81,01. H 5,32.

Katalytische Hydrierung des Körpers $C_{31}H_{24}O_2$: 5 g Substanz werden in 125 ccm über Kaliumpermanganat und Kalk gereinigtem Aceton gelöst und mit Palladium-Tierkohle als Katalysator hydriert. Nach 5½ Stunden sind 267 ccm Wasserstoff aufgenommen worden (ber. für eine Doppelbindung: 279 ccm Wasserstoff). Man nimmt nach dem Abfiltrieren vom Katalysator den Abdampfrückstand mit Äther auf und trocknet die Ätherlösung mit Kaliumkarbonat. Nach dem Verdunsten des Äthers erhält man Kristalle, die sich aus Methanol umkristallisieren lassen. Der so erhaltene Körper schmilzt bei 112°.

4,961 mg Sbst. : 15,73 mg CO_2, 2,71 mg H_2O.
$C_{31}H_{26}O_2$: Ber.: C 86,5. H 6,1.
Gef.: C 86,49. H 6,11.

Oxim des hydrierten Körpers: 0,7 g salzsaures Hydroxylamin werden in 60 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 0,23 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol versetzt und filtriert. Hierzu gibt man 2,1 g des hydrierten Körpers und kocht 8 Stunden, wobei sich das Reaktionsgemisch rot färbt. Nach dem Abdunsten des Alkohols wird der hinterbleibende Rückstand mit Petroläther ausgekocht. Aus der Petrolätherlösung erhält man 0,2 g farblose Kristalle, die nach dem Umlösen aus Methanol bei 158° schmelzen.

3,225 mg Sbst.: 0,085 ccm N (24°, 761 mm).
$C_{31}H_{27}O_2N$: Ber.: N 3,15.
Gef.: N 3,03.

Methoxy-phenyl-aceton und Benzoin zur Substanz $C_{24}H_{20}O_2$.

Man versetzt 1,6 g Methoxyphenyl-aceton und 2,1 g Benzoin mit 10 ccm Bromwasserstoff-Eisessig und schüttelt das Gemisch bis zur Lösung des Benzoins, wobei es allmählich dunkel wird. Nach 24 Stunden werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die Ausbeute beträgt 1,8 g. Der Körper läßt sich aus Aceton oder Alkohol umkristallisieren. Er schmilzt dann bei 182°.

0,1234 g Sbst. : 0,3822 g CO_2, 0,0651 g H_2O.
$C_{24}H_{20}O_2$: Ber.: C 84,65. H 5,92.
Gef.: C 84,5. H 5,9.

Versuche zur Konstitutionsaufklärung: Erhitzt man die Substanz mit Acetanhydrid und Natriumacetat 4 Std. im Einschlußrohr auf 140°, so erhält man das Ausgangsmaterial unverändert zurück. Beim Behandeln mit Hydroxylamin liefert der Körper kein Oxim. Die Substanz wird selbst durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht verändert; desgleichen gibt sie keine Benzalverbindung, weder bei Anwendung von Natriumäthylat noch von Bromwasserstoff-Eisessig als Kondensationsmittel. Auch beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck ließ sich keine Umsetzung erzielen.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Mannich, für seine wohlwollende Anregung und Leitung meinen ergebensten Dank auszusprechen. Ich danke den Herren Assistenten, Herrn Dr. F. Unger, Herrn Dr. B. Reichert und Herrn Dr. E. Margotte ebenfalls herzlichst.

Lebenslauf.

Ich, Wen-Fan Yü, Sohn des Viceministers a. D. im Innenministerium Pao-Schan Yü, wurde am 10 Oktober 1902 in der Provinz Kiangsu, Stadt Kiangdo, in China geboren. Ich besuchte das Gymnasium zu Anjo und absolvierte es im Jahre 1920. Während der Zeit von 1920 bis 1923 habe ich an dem Technikum in Peking studiert. Im Jahre 1924 ging ich nach Deutschland. Vom S. S. 1925 an studierte ich Chemie an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin. Nach bestandenem Verbandsexamen begann ich im S. S. 1931 meine Dissertation, die ich im S. S. 1933 zum Abschluß brachte.